

(19) 日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179600

(P2002-179600A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	データード(参考)
C 07 C 29/62		C 07 C 29/62	4 H 0 0 6
29/68		29/80	4 H 0 3 9
29/86		29/88	
31/36		31/36	
II C 07 B 01/00	3 0 0	C 07 B 01/00	3 0 0
		審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 7 頁)	

(21) 出願番号 特願2000-379783(P2000-379783)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(71) 出願人 000003390

東ソー株式会社

山口県新南陽市鶴成町4560番地

(72) 発明者 下田 厚

千葉県船橋市習志野台7-12-5-603

(72) 発明者 煙草谷 浩志

山口県新南陽市鶴川中市町8-13

(72) 発明者 粟野 格

山口県新南陽市政所4-8-29

(72) 発明者 久保 雅幾

山口県德山市大字湊山金剛山1012-151

最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 高純度3-クロロ-1-プロパンオールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1. 3-アプロパンジオールから塩化水素源として塩酸及び塩化水素ガスを用いて選択的に塩素化した際に、エーテル体等の不純物を含まない高純度3-クロロ-1-プロパンオールを簡便にかつ工業的に効率よく製造する方法を提供する。

【解決の手段】 1. 3-アプロパンジオールに塩化水素源を60～100°Cで反応させて3-クロロ-1-プロパンオールを含む反応液を得、次いで前記反応液中に存在する不純物を極性性有機溶媒にて抽出除去する高純度3-クロロ-1-プロパンオールの製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1. 3-アプロパンジオールに塩化水素源を60～100℃で反応させて3-クロロ-1-アプロパノールを含む反応液を得、次いで前記反応液中に存在する不純物を疎水性有機溶媒にて抽出除去することを特徴とする高純度3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法。

【請求項2】 抽出除去した後に蒸留することを特徴とする請求項1に記載の高純度3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法。

【請求項3】 疎水性有機溶媒が、塩化水素類、ハロゲン化塩化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、カーボネート類及びオレフィン類からなる群より選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高純度3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法。

【請求項4】 1. 3-アプロパンジオールに塩化水素源を触媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法。

【請求項5】 触媒が、ゼオライト類、ハロゲン金属塩類、4級アンモニウム塩類及びホスホリウム塩類からなる群より選ばれる1種又は2種以上である請求項4に記載の方法。

【発明の詳細を説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は1. 3-アプロパンジオールから高純度かつ高収率で3-クロロ-1-アプロパノールを製造する方法に関する。高純度な3-クロロ-1-アプロパノールは医薬、農薬、ポリマー等の有用な原料として、工業的に重要な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 従来、3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法としては、1. 3-クロロプロピルアセテートのエステル交換反応（西独国特許出願公報第24336602号明細書）や、アクリレインの縮合付加とそれに続く還元反応による製法（特公昭52-42769号公報）が知られている。しかしながら、これら的方法はいずれも2段階反応であり、特に後者は還元資材として高価な水素化鉄素ナトリウムを用いる点等から製造コストが高く、工業的な有利性上の制約となっていた。

【0003】 一方、周知から3-クロロ-1-アプロパノールの簡便な製造方法として、1. 3-アプロパンジオールに塩酸又は塩化水素ガスを反応させて3-クロロ-1-アプロパノールを製造する方法（C. S. Marvelら、「オルガニック・シンシシーズ（Organic Syntheses）」、Col. 1, Vol. 1, 133～135頁（1964年））が知られている。しかししながら、この方法は150～170℃の高温下での反応であり、得られるクロロヒドリンは高転化率製造では選択性が低下し、1. 3-ジクロロアプロパン及びビス

（3-クロロプロピル）エーテル等の不純物エーテル体を含み、これらの不純物は蒸留にて除去が難しいという問題があった。これらのエーテル体を多く含む3-クロロ-1-アプロパノールを蒸留精製した場合、目的とする3-クロロ-1-アプロパノールの収率は極端に減少してしまい、高純度な製品は得られない。また、低い転化率の際には1. 3-ジクロロアプロパン及び幾種かの不純物エーテル体の生成量を低減できるが、収率が低く、コスト面から工業的な製法としては不適当である。

【0004】 このように、高純度な3-クロロ-1-アプロパノールを工業的に簡便に高収率で得ることができる製造方法が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の課題に鑑みて、1. 3-アプロパンジオールから塩化水素源として塩酸及び塩化水素ガスを用いて選択的に塩素化した際に、エーテル体等の不純物を含まない高純度な3-クロロ-1-アプロパノールを簡便にかつ工業的に効率よく製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、1. 3-アプロパンジオールを選択的に塩素化し高純度な3-クロロ-1-アプロパノールを得る方法について観察検討した結果、塩化水素源である塩酸や塩化水素ガスにて特定の触媒の存在又は不存在下で反応温度60～100℃の範囲で塩素化すると、選択性良く3-クロロ-1-アプロパノールが得られ、次いで、反応液をトルエンやベンゼンといった疎水性有機溶媒を用いて洗浄することにより、驚くべきことに容易にエーテル体等の不純物を除去することができ、その結果、蒸留にて非常に効率良く目的とする高純度な3-クロロ-1-アプロパノールを得ることができるという簡便な高純度3-クロロ-1-アプロパノールの製造方法を見い出し、遂に本発明を完成するに至った。

【0007】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明に用いられる塩化水素源としては、塩酸、塩化水素ガスが挙げられ、これらは各自単独で使用することができるが、併用して用いることもできる。

【0009】 その際、通常用いられる塩化水素の量としては、転化率を高くするために出発化合物である1. 3-アプロパンジオールに対して1摩モル以上用いるのが好ましく、さらに反応の選択性を高めるために1. 1～1. 4摩モルの使用がさらに好ましい。一方、1. 5摩モルを超える量の塩化水素の使用は副生する1. 3-ジクロロアプロパン及びその除去が困難であり問題となるエーテル体が増加することがある。

【0010】 また、塩化水素ガスを用いる場合の吹き込み速度は、一般的に工業的のスケール（例えば、5～200kg/m²·hrの範囲）で用いられる吹き込み速度であれば、副生物等の不純物の生成には影響しない。

【0011】反応温度は、反応速度及び1, 3-ブロパンジオールの選択性の点から、60~100°Cの範囲が好ましい。反応温度が60°C未満という低い温度では反応が進みにくく、また、100°Cを超える激しい加熱条件下では1, 3-ジクロロプロパン及びエーテル体の生成量が増加し、3-クロロ-1-ブロバンノールの選択性は著しく低下するため好ましくない。

【0012】本発明の方法において、反応に触媒を用いなくとも反応は十分に進行させることができる。さらに、反応の際に触媒の存在下で行うことにより、比較的低い温度でも反応を進行させることができ、反応速度及び選択性の向上が認められる。

【0013】触媒の存在下で反応させる場合、用いられる触媒としては、例えばM型酸性ゼオライト、H-ZSM-5等のゼオライト類、FeCl₃、ZnCl₂等のハロゲン金属塩化物等のルイス酸が挙げられる。これらの他にも、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムフロライド、テトラブチルアンモニウムフロライドハイドレート、テトラブチルアンモニウムサルファイト、テトラブチルアンモニウムハイドロジエンサルファイト、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド・モノハイドレート、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムフロライド・ハイドレート、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムメトキサイド、テトラオクタチルアンモニウムプロマイド、テトラオクチルアンモニウムフロライド等の4級アンモニウム塩類や、テトラオクチルホスホニウムプロマイド等のホスホニウム塩類も触媒として用いることができる。これらの触媒は1種単独で用いることができるが、2種以上を組合せて用いても差し支えない。

【0014】用いられる触媒の量としては、出発化合物である1, 3-ブロバンジオールに対しての重量%で0.1~10重量%の範囲が好ましく、さらに、1~3重量%の範囲が好ましい。

【0015】本発明の方法においては、環素化反応後、反応液に疎水性有機溶媒が添加され、反応液中の不純物はこの疎水性有機溶媒に抽出除去される。疎水性有機溶媒を反応液に添加し、抽出するには公知の方法、装置を用いることができる。

【0016】用いられる疎水性有機溶媒としては、疎水性であり、含水した3-クロロ-1-ブロバンノールをあまり溶解させず、不純物のエーテル体や1, 3-ジクロロプロパンを良く溶かす溶媒が選ばれる。

【0017】このような疎水性有機溶媒をさらに具体的に挙げれば、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタ

ン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘptaデカン、オクタデカン等の直鎖状及び、2-メチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2-メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2, 3-ジメチルヘプタン等の側鎖を持つ鎖状脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環状炭化水素類；ベンゼン、トルエン、o-, m-, p-キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロブロパン、1, 1-ジクロロブロパン、1, 2-ジクロロブロパン、ホーブチルクロライド、1, オージクロロブタン、1, 3-ジクロロブタン、ホーベンチルクロライド、シクロベンチルクロライド、ホーヘキシルクロライド、シクロヘキシルクロライド、ホーオクチルクロライド、ホーラウリルクロライド、ジプロモメタン、ブロモホルム、テトラブロモメタン、ホーブロビルブロマイド、ホーブロビルブロマイド、1, 3-ジブロモブロパン、ホーブチルブロマイド、1, 4-ジブロモブタン、1, 3-ジブロモブタン、ホーベンチルブロマイド、シクロベンチルブロマイド、ホーヘキシルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、ホーオクチルブロマイド、ホーラウリルブロマイド等の脂肪族ハロゲン化合物類；クロロベンゼン、o-, m-, p-ジクロロベンゼン、o-, m-, p-クロロトルエン、o-, m-, p-ブロモトルエン、o-, m-, p-, ベンゾトリフロライド等の芳香族ハロゲン化合物類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブロビル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等の脂肪族エステル類；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソブチル等の芳香族エステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルオーブチルエーテル、ジイソアルミエーテル、クロロメチルメチルエーテル、ブロモメチルメチルエーテル等の脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、トリフルオロメトキシベンゼン等の芳香族エーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、3-メチルヘンテノン等の芳香族ケトン類；ジエチルカーボネート、ジヒーブチルカーボネート等のカーボネート類；シクロヘキセン等のオレフィン類が挙げられる。これらのうち特に、環状脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、脂肪族ハロゲン化合物類が好ましい。また、これらの疎水性有機溶媒は、各々単独で使用することができるが、2以上を併用して用いることもできる。

【0018】尚、抽出に用いられる疎水性有機溶媒の量は、反応液に対して1重量%以上あれば充分である。一方、この量が50重量%を超えるような溶媒量を用いて洗浄除去すると、不純物の他に目的とする3-クロロ-1-ブロバンノールも抽出除去されて、その収率が低下す

る可能性がある。従って、う重量%～50重量%の使用がより好ましい。また、抽出の回数は1回でも良いが、少量の溶媒で繰り返し行っても良い。

【0019】以上のようにして反応液に酸水性有機溶媒を添加し、不純物が有機溶媒として抽出されるが、この不純物が含まれる有機溶媒相は分液等の分離手段により除去される。その除去方法についても、通常用いられる方法、装置により行えばよい。

【0020】不純物が除かれた3-クロロ-1-プロパンノールを含む相は、そのままでも十分に高純度であるが、さらに純度を向上させるために、これを蒸留して、高純度3-クロロ-1-プロパンノールを取り上げることができる。蒸留の条件は、通常用いられる方法、装置により一概には決められないが、通常減圧条件で行われ、蒸留純度は本発明の目的を達成できるものであればよい。

【0021】

【実施例】以下に反応の詳細について実施例で説明するが、それらは本発明を限定するものではない。尚、本反応の生成物は、GC-MSにて確認した。また、収率はいずれもガスクロマトグラフィーを用いて分析して確認した。

【0023】実施例1

実施例	工程	工程収率 (mol %)	純度率 (%)	選択率 (%)	反応組成 (GC area %)					
					CPO	DCP	2級体1	PDOI	2級体2	その他
1	反応	72.4	92.6	84.9	78.6	9.3	1.3	7.4	2.9	0
	抽出	91.5	-	-	81.5	1.0	0.3	13.4	3.8	0
2	反応	89.5	98.0	74.5	71.5	16.1	3.2	4.0	4.9	0.3
	抽出	99.8	-	-	78.1	3.1	0.7	3.8	6.8	0.5
3	反応	62.3	90.3	71.2	64.3	17.6	1.3	3.7	2.7	4.1
	抽出	83.0	-	-	70.5	7.8	0.7	11.8	2.9	6.3
	蒸留	88.1	-	-	98.0	0	0.7	0	0	0.3
4	反応	60.8	93.6	65.0	62.3	22.2	2.4	6.1	2.9	4.1
	抽出	93.9	-	-	89.8	4.2	0.5	14.9	4.2	6.2
	蒸留	88.3	-	-	68.3	5.3	0.7	13.8	4.1	7.7
5	抽出	95.2	-	-	69.3	5.5	0.7	13.8	3.9	6.8

DCP : 3-ジクロロプロパン

CPO : 3-クロロ-1-ブロパノール

PDOI : 1, 3-ブロバンジオール

2級体1 : 3-メタ(3-クロロプロピル)エーテル

2級体2 : 3-クロロプロピル-3-ヒドロキシプロピルエーテル

【0024】実施例2

1, 3-ブロバンジオール38.1 g (0. うモル)とFeCl₃ 0.78 g (2. 0重量%)を還流コンデンサー、温度計及び磁気搅拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、搅拌しながら内温91℃で塩化水素ガス2.4 g (0. 6うモル)を11時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が8.7 g得られ、1, 3-ブロバンジオールの転化率が96.0%，目的とする3-クロロ-1-ブロパノールが32.9 g (0. 3うモル)、収率69.5%であった。また、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々16.1%と1.3%であった。次いで、その含水反応液

1, 3-ブロバンジオール38.1 g (0. うモル)とH-ZSM5-0.78 g (2. 0重量%)を還流コンデンサー、温度計及び磁気搅拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、搅拌しながら内温80℃で塩化水素ガス2.4 g (0. 6うモル)を17時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が57.2 g得られ、1, 3-ブロバンジオールの転化率が93.6%，目的とする3-クロロ-1-ブロパノールが34.2 g (0. 3うモル)、収率72.4%であった。また、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々9.3%と1.8%であった。次いで、その含水反応液50.0 gを用いトルエン20.0 g (4.0重量%)を加え搅拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々1.0%、0.3%となつた。表1には各工程における収率、原料の転化率、反応の選択性、各工程での処理後の組成(GC測定による面積の割合で示す)を示す。

【0023】

【表1】

1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々3.1%、0.7%となつた。詳細な結果を表1にあわせて示す。

【0025】実施例3

1, 3-ブロバンジオール152.3 g (2. 0モル)を還流コンデンサー、温度計及び磁気搅拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、搅拌しながら内温93℃～96℃で塩化水素ガス88 g (2. 4モル)を11時間かけて吹き込み反応させた。その結

果、含水反応液が239.5g得られ、1.3-アプロパンジオールの転化率90.3%、目的とする3-クロロ-1-アプロパノールが117.8g(1.25モル)、収率62.3%であった。また、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々17.6%と1.6%であった。次いで、得られた含水反応液228.5gにトルエン46.1g(20.2重量%)を加え搅拌後、静置して分液後、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々7.8%、0.7%となった。この含水反応液をトップ温度57°C/10Torrで蒸留したところ、目的とする高純度3-クロロ-1-アプロパノールが92.3g(0.98モル)、収率51.0%(純度99.0%)、1.3-ジクロロプロパン0%、ビス(3-クロロプロピル)エーテル0.7%で得られた。詳細な結果を表1にあわせて示す。

【0026】実施例4

1.3-アプロパンジオール266g(3.5モル)を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温93°C~98°Cで塩化水素ガス153g(4.2モル)を17時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が413.8g得られ、1.3-アプロパンジオールの転化率93.9%、目的とする3-クロロ-1-アプロパノールが200.5g(2.13モル)、収率60.6%であった。また、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々2.2.2%と2.4%であった。次いで、その含水反応液2.5gを用いトルエン1.0g(4.0重量%)を加え搅拌後、静置して分液後、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々4.2%、0.5%となった。詳細な結果を表1にあわせて示す。

【0027】実施例5

実施例2と同様にして得た含水反応液3.5gを用い、ヘブタン1.0g(4.0重量%)を加え搅拌後、静置し

て分液後、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々9.3%、0.7%となった。詳細な結果を表1にあわせて示す。

【0028】実施例6

実施例3と同様にして得た含水反応液2.5gを用い、クロロベンゼン1.0g(4.0重量%)を加え搅拌後、静置して分液後、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々9.5%、0.7%となった。この含水反応液をトップ温度57°C/10Torrで蒸留したところ、目的とする高純度3-クロロ-1-アプロパノールが92.3g(0.98モル)、収率51.0%(純度99.0%)、1.3-ジクロロプロパン0%、ビス(3-クロロプロピル)エーテル0.7%で得られた。詳細な結果を表1にあわせて示す。

【0029】比較例1

1.3-アプロパンジオール266g(3.5モル)を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、オイルバスの温度を16.5°Cに保ち、攪拌しながら塩化水素ガス134g(3.7モル)を16.0時間かけて吹き込み反応させた。反応が進むにつれて水の生成が見られたが反応中は系内からの水の除却は行わずに完了した。その結果、内温は16.0°Cから水の生成に伴いしだいに低下し、最終的に内温は10.2°Cにまで下がった。また、得られた含水反応液の組成は以下の様になった。1.3-アプロパンジオールの転化率92.7%、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々12.6%と7.4%であり、目的とする3-クロロ-1-アプロパノールは135.8g(0.95モル)、収率41.7%であった。次いで、その含水反応液380gを用いトルエン152.0g(4.0重量%)を加え搅拌後、静置して分液後、副生した1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1.3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々1.8%、1.6%となった。表2には各工程における収率、原料の転化率、反応の選択性、各工程での処理後の組成(GC測定による面積の割合で示す)を示す。

【0030】

【表2】

比較例	工程	工具返率 (回り1%)	転化率 (%)	選択率 (%)	反応組成 (GC, % by mass)					
					CPO	DOP	2巻体1	PDOL	2巻体2	その他
1	反応	41.7	92.7	51.8	48.0	12.6	7.4	7.3	13.1	31.8
	抽出	81.8	—	—	52.1	1.8	1.6	14.6	15.2	13.8
2	反応	32.5	95.6	52.4	22.2	0.6	0	64.4	0.2	12.6
	抽出	87.7	—	—	22.0	0	0	69.0	0.2	12.8
3	反応	83.9	90.8	71.0	64.3	16.1	1.9	9.4	3.2	4.5
	蒸留	14.4	—	—	59.1	0	0.8	0	0	0.1

DOP: 1, 3-ジクロロプロパン

CPO: 3-クロロ-1-ブロパノール

PDOL: 1, 3-ブロバンジオール

2巻体1: ビス(3-クロロプロピル)エーテル

2巻体2: 3-クロロプロピル-3-ヒドロキシプロピルエーテル

【0031】比較例2

1. 3-ブロバンジオール 152, 3g (2.0モル) を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温55℃で塩化水素ガス77g (2.1モル) を1.3.4時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が212, 0g得られた。また、含水反応液中の問題不純物1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は各々0.6%、0%と低かったが、目的とする3-クロロ-1-ブロパノールが34.9g (0.37モル)、収率18.1%、1.3-ブロバンジオールの転化率は33.6%であり、出発化合物である1, 3-ブロバンジオールが64.4%残った。次いで、その含水反応液200, 0gを用いトルエン80, 0g (40重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率が各々0.0%、0%となった。詳細な結果を表2に示す。

【0032】比較例3

1. 3-ブロバンジオール 152, 2g (2.0モル) を還流コンデンサー、温度計及び磁気攪拌子を装着した四つ口フラスコに入れ、オイルバスにつけて、攪拌しながら内温93℃～95℃で塩化水素ガス88g (2.4モル) を1.1時間かけて吹き込み反応させた。その結果、含水反応液が234, 15g得られ、1, 3-ブロバンジオールの転化率90.6%、目的とする3-クロロ-1-ブロパノールが115.1g (1.22モル)。収率60.9%であった。また、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、各々1.6, 7%と1.9%であった。次いで、含水反応液中の不純物を疎水性有機溶媒にて抽出除去を行わずにそのまま含水反応液223, 4gをトップ温度50℃、10Torrで蒸留したところ、ビス(3-クロロプロピル)エーテルとの蒸留分離が難しく、目的とする高純度3-クロロ-1-ブロパノールが16.6g (0.18モル)、純度99.1%、1.3-

ジクロロプロパン0%、ビス(3-クロロプロピル)エーテルり、8%で得られたが、収率は8.8%であつた。詳細な結果を表2にあわせて示す。

【0033】以上実施例1～6と比較例1～3を比較すると、実施例のように、塩素化反応後、反応液を疎水性有機溶媒により抽出することで不純物を除去でき、高収率でかつ高純度の3-クロロ-1-ブロパノールが得られると共に、さらにこれを蒸留することによりその純度が向上できることが分かった。これに対し、比較例に見られるように、反応液を疎水性有機溶媒により抽出しないと、高純度の3-クロロ-1-ブロパノールは得られないばかりか、蒸留するにあたってもうまくできず、その収量が悪くなることが分かる。

【0034】実施例7

実施例4と同様にして得た含水反応液を2.5gを用い、抽出に用いるトルエン量を、0g、0.25g (10重量%)、0.5g (20重量%)、1.0g (40重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%、1.57%、0.90%、0.51%となつた。

【0035】このことから、トルエンの抽出効果は添加する量に応じて抽出率、すなわち、1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといつたエーテル体を含む有機層を除去率が高くなることが分かる。

【0036】実施例8

実施例5と同様にして得た含水反応液を2.5gを用い、抽出に用いるヘプタン量を、0g、0.125g (5重量%)、0.25g (10重量%)、0.5g (20重量%)、1.0g (40重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、副生した1, 3-ジクロロプロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといつたエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%、1.44%、1.22%、0.98%、0.72%となつた。

【0037】このことから、ヘプタンの抽出効果は添加

する量に応じて抽出率、すなわち、1, 3-ジクロロブロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体の除去率が高くなることが分かる。

【0038】実施例9

実施例6と同様にして得た食水反応液を2.5gを用い、抽出に用いるクロロベンゼン量を、0g、0.5g(20重量%)、1.0g(40重量%)を加え攪拌後、静置して分液後、離した1, 3-ジクロロブロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体を含む有機層を除去した。その結果、ビス(3-クロロプロピル)エーテルの含有率は、それぞれ、2.00%、1.21%、0.66%となった。

【0039】このことから、クロロベンゼンの抽出効果は添加する量に応じて抽出率、すなわち、1, 3-ジクロロブロパン及びビス(3-クロロプロピル)エーテルといったエーテル体の除去率が高くなることが分かる。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、医薬、農薬及びボリマー等の有用な原料として、工業的に重要な化合物である高純度な3-クロロ-1-プロパノールを安価な出発化合物である1, 3-ブロバンジオールから容易に効率よく得ることができるため、本製造法は、高純度な3-クロロ-1-プロパノールの工業的製造方法として有用である。

フロントページの続き

ドターム(参考) AB006 AB02 AC30 AB11 A016 BA19
BA37 BA71 BD11 BD12 BC10
BE01 DA12 FE11 FE71 FE75
4B039 CA52 CD30